

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001232945 A

(43) Date of publication of application: 28.08.01

(51) Int. Cl

**B41M 5/26**  
**C09B 23/00**  
**G11B 7/24**

(21) Application number: 2000048504

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing: 25.02.00

(72) Inventor: MORISHIMA SHINICHI  
USAMI YOSHIHISA  
KOMORI NOBORU

**(54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM AND DATA RECORDING METHOD**

heterocyclic group dose not constitute an indolenine nucleus when j is 1.

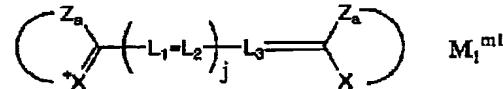
(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical data recording medium capable of performing the recording and regeneration of data by light with a wavelength of 550 nm or less and having good recording and regeneration properties and a data recording method for higher density using the optical data recording medium.

**SOLUTION:** A recording layer which contains a coloring matter compound represented by general formula (I) and capable of recording data by the irradiation with light with a wavelength of 550 nm or less is provided on a substrate and irradiated with light with a wavelength of 550 nm or less to record data. In general formula (I), Xs are each independently an oxygen atom, a sulfur atom or N-R; R is an alkyl group, an aryl group or a heterocyclic group; Za's are each independently an atomic group necessary for completing a 5or 6-membered heterocyclic group; L1, L2 and L3 are each independently a substituted or non-substituted methine group (however, L1-L3 may be mutually bonded to form a ring when there is a substituent on L1-L3); j is 0 or 1; M1 is a charge equilibrating pair ion; m1 is a number of 0-10 necessary for neutralizing charge of a molecule. However, the

--般式 ( I )



(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 B 41 M 5/26  
 C 09 B 23/00  
 G 11 B 7/24

識別記号

5 1 6

F I  
 C 09 B 23/00  
 G 11 B 7/24  
 B 41 M 5/26

5 1 6  
 Y

コード (参考)  
 K 2 H 1 1 1  
 L 4 H 0 5 6  
 M 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2000-48504(P2000-48504)

(22)出願日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(71)出願人 000005201  
 富士写真フィルム株式会社  
 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 (72)発明者 森嶋 慎一  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
 フィルム株式会社内  
 (72)発明者 宇佐美 由久  
 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
 士写真フィルム株式会社内  
 (74)代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】光情報記録媒体及び情報記録方法

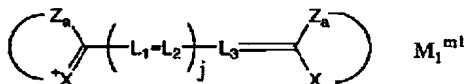
## (57)【要約】

【課題】波長が550nm以下の光により情報の記録及び再生を行うことができ、且つ良好な記録再生特性を有する光情報記録媒体と、この光情報記録媒体を用いたより高密度の情報記録方法を提供する。

【解決手段】基板上に、下記一般式(I)で表される色素化合物を含有し、波長が550nm以下の光を照射することにより情報の記録が可能な記録層を設け、波長が550nm以下の光を照射して情報を記録する。

## 【化1】

## 一般式(I)



互いに連結して環を形成しても良い)、jは0又は1を表し、M<sub>1</sub>は電荷均衡対イオンを表し、m1は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。但し、jが1を表すとき前記複素環はインドレン核を構成しない。】

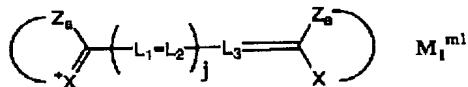
一般式(I)【式中、Xは各々独立に酸素原子、硫黄原子又はN-Rを表し、Rはアルキル基、アリール基または複素環基を表し、Z<sub>a</sub>は各々独立に、5員もしくは6員の複素環を完成するために必要な原子群を表し、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>及びL<sub>3</sub>は各々独立に、置換又は無置換のメチル基を表し(但し、L<sub>1</sub>～L<sub>3</sub>上に置換基がある場合には

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、下記一般式(I)で表される色素化合物を含有し、波長が550nm以下の光を照射することにより情報の記録が可能な記録層を設けた光情報記録媒体。

## 【化1】

## 一般式(I)

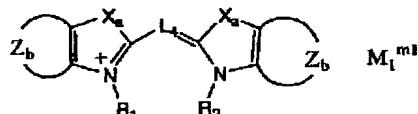


[式中、Xは各々独立に酸素原子、硫黄原子又はN—Rを表し、Rはアルキル基、アリール基または複素環基を表し、Z<sub>a</sub>は各々独立に、5員もしくは6員の複素環を完成するために必要な原子群を表し、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>及びL<sub>3</sub>は各々独立に、置換又は無置換のメチル基を表し（但し、L<sub>1</sub>～L<sub>3</sub>上に置換基がある場合には互いに連結して環を形成しても良い）、jは0又は1を表し、M<sub>1</sub>は電荷均衡対イオンを表し、m1は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。但し、jが1を表すとき前記複素環はインドレニン核を構成しない。]

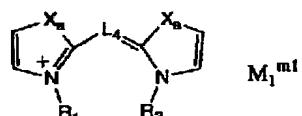
【請求項2】前記色素化合物が、下記一般式(II-1)または下記一般式(II-2)で表される色素化合物である請求項1に記載の光情報記録媒体。

## 【化2】

## 一般式(II-1)



## 一般式(II-2)

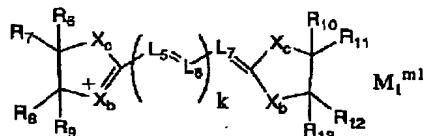


[式中、Z<sub>b</sub>は各々独立に、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、ベンゾイミダゾール核、ベンゾオキサゾール核もしくはベンゾチアゾール核を形成するために必要な原子群を表す。X<sub>a</sub>は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、C(R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>)もしくはN—R<sub>5</sub>を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は各々独立にアルキル基またはアリール基を表す。L<sub>4</sub>は置換又は無置換のメチル基を表す。M<sub>1</sub>は前記一般式(I)におけるM<sub>1</sub>と同義であり、m1は前記一般式(I)におけるm1と同義である。]

【請求項3】前記色素化合物が、下記一般式(III)で表される色素化合物である請求項1に記載の光情報記録媒体。

## 【化3】

## 一般式(III)



[式中、X<sub>b</sub>及びX<sub>c</sub>は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、もしくはN—R<sub>14</sub>を表す。R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>及びL<sub>7</sub>は各々独立に置換又は無置換のメチル基を表す。但し、L<sub>5</sub>～L<sub>7</sub>上に置換基がある場合には、これらの置換基は互いに連結して環を形成しても良い。kは0又は1を表す。M<sub>1</sub>は前記一般式(I)におけるM<sub>1</sub>と同義であり、m1は前記一般式(I)におけるm1と同義である。]

【請求項4】前記記録層上に反射層を設けた請求項1～3のいずれか1項に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】前記光の波長が390～450nmである請求項1～4のいずれか1項に記載の光情報記録媒体。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項に記載の光情報記録媒体に、波長が550nm以下の光を照射して情報を記録する情報記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光情報記録媒体及び情報記録方法に関し、詳しくは、波長が550nm以下の光により情報の記録及び再生が可能な光情報記録媒体と、この光情報記録媒体を用いて情報を高密度で記録する情報記録方法に関する。

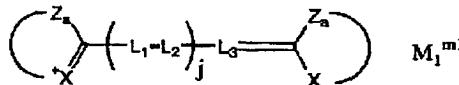
## 【0002】

【従来の技術】従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な追記型光情報記録媒体（光ディスク）は、CD-Rと称され、広く知られている。これらCD-Rは、射出成形等により基板上にピットを形成して情報を記録していた従来のCDに比べて、少量のCDを手頃な価格でしかも迅速に作製することができる、という利点を有しており、最近のパーソナルコンピュータの普及に伴ってその需要も増大している。

【0003】このCD-R型の光情報記録媒体の代表的な構造は、透明な円盤状基板上有機色素からなる記録層、金などの金属からなる反射層、さらに樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。そしてこの光ディスクへの情報の記録は、近赤外域のレーザ光（通常は780nm付近の波長のレーザ光）を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に発熱変形（例えば、ピットなどの生成）することにより情報が記録される。一方、情報の再生は、通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を光ディスクに照射して、色素記録層が発熱変形した部位

50 (記録部分)と変形していない部位（未記録部分）との

## 一般式 (I)



[式中、Xは各々独立に酸素原子、硫黄原子又はN-Rを表し、Rはアルキル基、アリール基または複素環基を表し、Z<sub>a</sub>は各々独立に、5員もしくは6員の複素環を完成するために必要な原子群を表し、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>及びL<sub>3</sub>は各々独立に、置換又は無置換のメチル基を表し（但

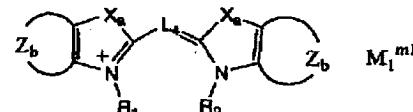
10 し、L<sub>1</sub>～L<sub>3</sub>上に置換基がある場合には互いに連結して環を形成しても良い）、jは0又は1を表し、M<sub>1</sub>は電荷均衡対イオンを表し、m1は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。但し、jが1を表すとき前記複素環はインドレニン核を構成しない。]

【0010】本発明の光情報記録媒体では、基板上に積層された記録層に、上記一般式 (I) で表される特定のモノメチル又はトリメチル色素化合物が含有されており、この光情報記録媒体にCD-Rに使用されている780nmよりも遙かに短波長のレーザ光（例えば、波長20 550nm以下のレーザ光）を照射すると、これらの色素化合物が変化して（例えば、記録ピットが形成され）情報が記録される。また、この光情報記録媒体は、従来の光情報記録媒体と比較しても、高反射率、高感度、及び高変調度を示し、記録再生特性も良好である。

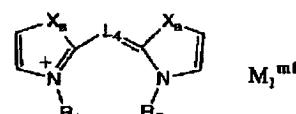
【0011】前記色素化合物としては、下記一般式 (II-1)、下記一般式 (II-2)、及び下記一般式 (III) で表される色素化合物が好ましい。

## 【化5】

## 一般式 (II-1)



## 一般式 (II-2)



[式中、Z<sub>b</sub>は各々独立に、インドレニン核、ベンゾイントドレニン核、ベンゾイミダゾール核、ベンゾオキサゾール核もしくはベンゾチアゾール核を形成するために必要な原子群を表す。X<sub>a</sub>は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、C(R<sub>3</sub>) (R<sub>4</sub>)もしくはN-R<sub>5</sub>を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は各々独立にアルキル基またはアリール基を表す。L<sub>4</sub>は置換又は無置換のメチル基を表す。M<sub>1</sub>は前記一般式 (I) におけるM<sub>1</sub>と同義であり、m1は前記一般式 (I) におけるm1と同義である。]

## 【化6】

反射率の違いを検出することにより行われている。

【0004】また、最近では、CD-Rより高密度の記録が可能な媒体として、追記型デジタル・ビデオ・ディスク (DVD-R) と称される光ディスクが提案され（例えば、「日経ニュームディア」別冊「DVD」、1995年発行）、実用化されている。このDVD-Rは、通常、透明な円盤状基板上有機色素からなる記録層、反射層、及び保護層をこの順に積層したディスク2枚を記録層を内側にして貼り合わせた構造、あるいはこのディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを記録層を内側にして貼り合わせた構造を有しており、透明な円盤状基板には、記録時に照射されるレーザ光をトラッキングするための案内溝（プレグルーブ）が、CD-Rの半分以下(0.74～0.8 μm)という狭い溝幅で形成されている。

【0005】このDVD-Rでは、情報の記録及び再生は、可視域のレーザ光（通常は630～680nmの範囲の波長のレーザ光）を光ディスクに照射することにより行われており、このようにCD-Rより短い波長の光で記録を行うことにより、より高密度での記録を可能にしている。

【0006】一般に、照射するレーザ光のビーム径が小さく絞られているほど、高密度の記録が可能であり、波長の短いレーザ光ほどビーム径を小さく絞ることができる。即ち、波長の短いレーザ光ほど高密度記録には有利である。一方、近年のレーザ技術の発展により、青色レーザ等の短波長レーザも実用化されている。このため、従来の記録波長(780nmまたは630nm)より更に短波長の光で高密度の記録を行うことができる新規な光情報記録システムの開発が進められている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のCD-RやDVD-Rの色素記録層は、従来の記録波長の光を吸収して発熱変形するように設計されたものであり、新規な光情報記録システムに適した新規な光情報記録媒体の開発が必要とされていた。

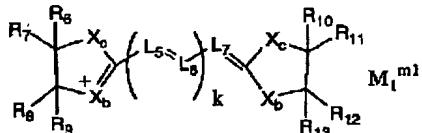
【0008】従って、本発明の目的は、波長が550nm以下の光により情報の記録及び再生を行うことができ、且つ良好な記録再生特性を有する光情報記録媒体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、より高密度で情報の記録を行うことができる情報記録方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1に記載の光情報記録媒体は、基板上に、下記一般式 (I) で表される色素化合物を含有し、波長が550nm以下の光を照射することにより情報の記録が可能な記録層を設けたことを特徴とする。

## 【化4】

## 一般式 (III)



[式中、 $X_b$  及び  $X_c$  は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、もしくは  $N-R_{14}$  を表す。 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 $L_5$ 、 $L_6$  及び  $L_7$  は各々独立に置換又は無置換のメチル基を表す。但し、 $L_5$ ～ $L_7$  上に置換基がある場合には、これらの置換基は互いに連結して環を形成しても良い。 $k$  は 0 又は 1 を表す。 $M_1$  は前記一般式 (I) における  $M_1$  と同義であり、 $m_1$  は前記一般式 (I) における  $m_1$  と同義である。]

【0012】請求項 4 に記載の光情報記録媒体は、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の発明において、前記記録層上に反射層を設けたことを特徴とする。

【0013】請求項 5 に記載の光情報記録媒体は、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の発明において、前記光の波長が 390～450 nm であることを特徴とする。

【0014】請求項 6 に記載の情報記録方法は、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体に、波長が 550 nm 以下の光を照射して情報を記録することを特徴とする。本発明の光情報記録媒体は、従来の CD-R や DVD-R よりも短波長のレーザ光を用いて情報を記録することができる記録層を有しており、この光情報記録媒体に波長が 550 nm 以下の光を照射して情報を記録するので、より高密度で情報を記録することができる。

【0015】

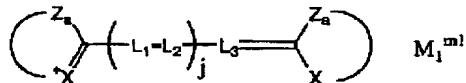
【発明の実施の形態】以下、本発明の光情報記録媒体及び情報記録方法について詳細に説明する。

【0016】本発明の情報記録媒体は、基板上に、下記一般式 (I) で表される色素化合物を含有し、波長が 550 nm 以下の光を照射することにより情報の記録が可能な記録層を設けたことを特徴とする。

【0017】

【化 7】

## 一般式 (I)



[式中、 $X$  は各々独立に酸素原子、硫黄原子又は  $N-R$  を表し、 $R$  はアルキル基、アリール基または複素環基を表し、 $Z_a$  は各々独立に、5員もしくは 6 員の複素環を完成するために必要な原子群を表し、 $L_1$ 、 $L_2$  及び  $L_3$  は各々独立に、置換又は無置換のメチル基を表し（但し、 $L_1$ ～ $L_3$  上に置換基がある場合には互いに連結して環を形成しても良い）、 $j$  は 0 又は 1 を表し、 $M_1$  は電

荷均衡対イオンを表し、 $m_1$  は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上 10 以下の数を表す。但し、 $j$  が 1 を表すとき前記複素環はインドレニン核を構成しない。】

【0018】以下、上記一般式 (I) で表されるポリメチル色素について詳細に述べる。式中、 $L_1$ 、 $L_2$  及び  $L_3$  で表されるメチル基は置換基を有していてもよく、その置換基を  $V$  とすると、 $V$  で示される置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素）、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数 1 から 10、好ましくは炭素数 2 から 8、さらに好ましくは炭素数 2 から 5 のカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、モルホリノカルボニル）、炭素数 0 から 10、好ましくは炭素数 2 から 8、さらに好ましくは炭素数 2 から 5 のスルファモイル基（例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ピペリジノスルホニル）、ニトロ基、炭素数 1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 10、さらに好ましくは炭素数 1 から 8 のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ）、炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 12、さらに好ましくは炭素数 6 から 10 のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ）、

【0019】炭素数 1 から 20、好ましくは炭素数 2 から 12、さらに好ましくは炭素数 2 から 8 のアシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル）、炭素数 1 から 20、好ましくは炭素数 2 から 12、さらに好ましくは炭素数 2 から 8 のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、炭素数 1 から 20、好ましくは炭素数 2 から 12、さらに好ましくは炭素数 2 から 8 のアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ）、炭素 1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 10、さらに好ましくは炭素数 1 から 8 のスルホニル基（例えばメタンスルホニル、エタノスルホニル、ベンゼンスルホニルなど）、炭素 1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 10、さらに好ましくは炭素数 1 から 8 のスルフィニル基（例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル）、炭素 1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 10、さらに好ましくは炭素数 1 から 8 のスルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ、エタノスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなど）、

【0020】アミノ基、炭素 1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 12、さらに好ましくは炭素数 1 から 8 の置換アミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ）、炭素数 0 から 15、好ましくは炭素数 3 から 10、さらに好ましくは炭素数 3 から 6 のアンモニウム基（例えばトリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基）、炭素数 0 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、さら

に好ましくは炭素数1から6のヒドラジノ基（例えばトリメチルヒドラジノ基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のウレイド基（例えばウレイド基、N,N-ジメチルウレイド基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のイミド基（例えばスクシンイミド基）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8のアルキルまたはアリールチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、カルボキシエチルチオ、スルホブチルチオ、フェニルチオなど）、炭素2から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素6から20、好ましくは炭素数6から12、さらに好ましくは炭素数6から8のアリーロキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、

【0021】炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル）、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の置換アルキル基（ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、また、ここでは好ましくは炭素数2から18、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数3から5の不饱和炭化水素基（例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基）も置換アルキル基に含まれることにする。）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10の置換または無置換のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3,5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル）、

【0022】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から6の置換されても良いヘテロ環基（例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル）が挙げられる。

【0023】置換基として好ましいものは上述のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシリ基、シアノ基、スルホニル基、及びベンゼン環縮合であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アシリ基、及びスルホニル基である。L<sub>1</sub>～L<sub>3</sub>として好ましくは無置換メチル基である。jは0または1であり、jが1の時、メチル基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0024】一般式(1)におけるXは、各々独立に酸素原子、硫黄原子又はN-Rを表し、Rはアルキル基、

アリール基または複素環基を表す。

【0025】アルキル基としては、例えば炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシル）、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基（例えば前述のL<sub>1</sub>などの置換基として挙げたVが置換したアルキル基が挙げられる。好ましくは10アラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不饱和炭化水素基（例えばアリル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば2-フェノキシエチル、2-(1-ナフトキシ)エチル）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（例えば3-フェノキシカルボニルプロピル）、アシリオキシアルキル基（例えば2-アセチルオキシエチル）、アシリアルアルキル基（例えば2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（例えば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えばN,N-ジメチルカルバモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-30スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基（例えば、スルホプロペニル基）、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル、テトラヒドロフルフリル）、アルキルスルホニルカルバモイルメチル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基）】が挙げられる。

40 【0026】アリール基としては、例えば炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の無置換アリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリール基（例えば前述のL<sub>1</sub>などの置換基として挙げたVが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基などが挙げられる。）が挙げられる。

50 【0027】複素環基としては、例えば炭素数1から2

0、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基（例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ビリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ビリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1,3,5-トリアゾリル)、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基（例えば前述のL1などの置換基として挙げたVが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ビリジル基などが挙げられる。）が挙げられる。

【0028】一般式(1)において、Z<sub>a</sub>は各々独立に、5員もしくは6員の複素環を完成するために必要な原子群を表す。Z<sub>a</sub>を含む5員もしくは6員の複素環（核）としては、例えば、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、オキサゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核、セレナゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、ナフトテルラゾール核、テルラゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、ピリジン核、キノリン核、イソキノリン核、イミダゾ[4,5-b]キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核、ピロール核、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、1,3-ジオキソラン核、及び1,3-ジチオラン核、などを挙げができる。これらの中では、チアゾール核、チアゾリン核、ベンゾチアゾール核、オキサゾール核、オキサゾリン核、ベンゾオキサゾール核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、キノリン核、イソキノリン核、イミダゾ[4,5-b]キノキサリン核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核、ピロール核、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、1,3-ジオキソラン核、及び1,3-ジチオラン核が好ましい。これらの環には、更にベンゼン環、ジオキソラン環、ナフトキノン環が縮合していても良い。但し、jが1を表すとき、即ち連結器のメチレン基の数が3のときには、Z<sub>a</sub>を含む複素環はインドレニン核を構成しない。

【0029】上記の5員又は6員の含窒素複素環は置換基を有していても良い。好ましい置換基（原子）の例としては、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、及びアルコキシカルボニル基を挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。アルキル基は、炭素原子数1～6の直鎖状のアルキル基が好ましい。またアルキル基の置換基の例としては、アルコキシ基（例、メトキシ）、アルキ

ルチオ基（例、メチルチオ）を挙げができる。アリール基としては、フェニルが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基が好ましい。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基が好ましい。特に好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、無置換のアルキル基、アルコキシ基、及びアルコキシカルボニル基である。

【0030】M<sub>1</sub>は色素のイオン電荷を中性にするため

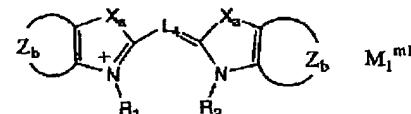
に必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示す10ために式の中に含められている。典型的な陽イオンとしては水素イオン(H<sup>+</sup>)、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、20ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1,3-ベンゼンスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアノ酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と30逆電荷を有する他の色素を用いても良い。本発明では、スルホ基をSO<sub>3</sub><sup>-</sup>と表記しているが、対イオンとして水素イオンを持つときはSO<sub>3</sub>Hと表記することも可能である。m<sub>1</sub>は電荷を均衡させるのに必要な数(0～10)を表わし、分子内で塩を形成する場合には0である。

【0031】一般式(1)で表される化合物は、更に下記一般式(II-1)、下記一般式(II-2)、または下記一般式(III)で表される化合物であることが好ましい。

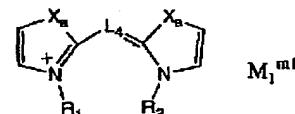
#### 【0032】

#### 40 【化8】

##### 一般式(II-1)



##### 一般式(II-2)



一般式 (II-1) 及び一般式 (II-2) において、 $Z_b$  は各々独立に、インドレン核、ベンゾインドレン核、ベンゾイミダゾール核、ベンゾオキサゾール核もしくはベンゾチアゾール核を形成するために必要な原子群を表す。 $X_a$  は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、C ( $R_3$ ) ( $R_4$ ) もしくは  $N - R_5$  を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は各々独立にアルキル基またはアリール基を表す。 $L_4$  は置換又は無置換のメチル基を表す。 $M_1$  は一般式 (I) における  $M_1$  と同義でありその好ましい範囲も同一である。 $m_1$  は一般式 (I) における  $m_1$  と同義でありその好ましい範囲も同一である。

【0033】上記Zbを含むインドレン核、ベンゾインドレン核、ベンゾイミダゾール核、ベンゾオキサゾール核もしくはベンゾチアゾール核は置換基を有しても良い。置換基（原子であっても良い）の例としては、前述した5員又は6員の複素環上に有する置換基の例を挙げることができ、その好ましい範囲も同一である。

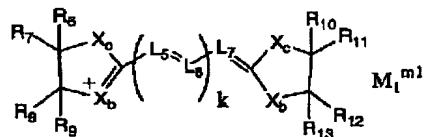
【0034】上記 $R_1$ 及び $R_2$ は、前記一般式(1)における $R$ と同義でありその好ましい範囲も同一である。

【0035】上記R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、好ましくはアルキル基であり、更に好ましくは置換基を有しても良い炭素原子数1～18の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルキル基である。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>で表されるアルキル基は、それぞれ炭素原子数1～6の直鎖状の無置換のアルキル基（例えば、メチル、エチル）であることが特に好ましい。

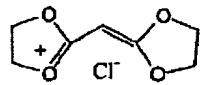
[0036]

【化9】

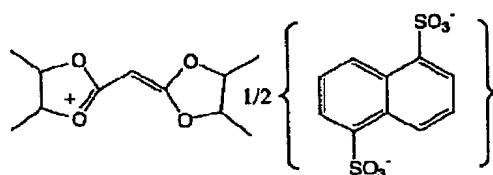
### 一般式 (III)



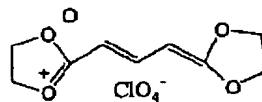
A-1



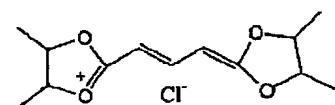
A-2



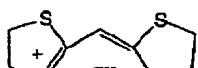
A-3



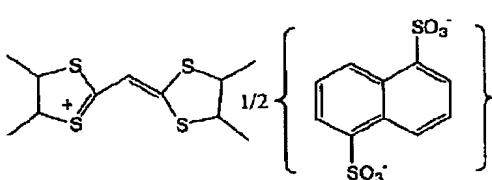
A-4



A-5



456



\* 一般式  $(\text{III})$ において、 $X_b$  及び  $X_c$  は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、もしくは  $N-R_{14}$  を表す。 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は各

々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 $L_5$ 、 $L_6$ 及び $L_7$ は各々独立に置換又は無置換のメチル基を表す。但し、 $L_5$ ～ $L_7$ 上に置換基がある場合には、これらの置換基は互いに連結して環を形成しても良い。 $k$ は0又は1を表す。 $M_1$ は一般式(1)における

10 は一般式(1)における $m_1$ と同義でありその好ましい範囲も同一である。

〔0037〕  $X_b$  及び  $X_c$  は、同時に酸素原子、硫黄原子、 $N-R_{14}$ 、酸素原子と  $N-R_{14}$  もしくは硫黄原子と  $N-R_{14}$  の組み合わせとなることが好ましい。 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は好ましくは水素原子またはアルキル基であり、更に好ましくは水素原子又は置換基を有しても良い炭素原子数1～18の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルキル基である。 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は

20  $R_{14}$  で表されるアルキル基は、それぞれ炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状の無置換のアルキル基（例えば、メチル、エチル）であることが特に好ましい。

【0038】一般式 (III) において、 $L_5$ 、 $L_6$  及び  $L_7$  は、それぞれ一般式 (1) において説明した  $L_1$ 、 $L_2$  及び  $L_3$  と同義でありその好ましい範囲も同一である。

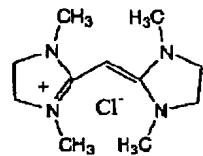
【0039】以下に、本発明に係る一般式 (1) (一般式 (II-1)、一般式 (II-2)、又は (III) で表される化合物を含む) で表される化合物の好ましい具体例を挙げる。

30 [0040]

【化 10】

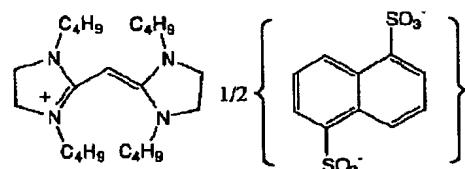
【0041】

A-7 A-8

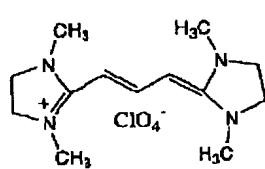


A-8

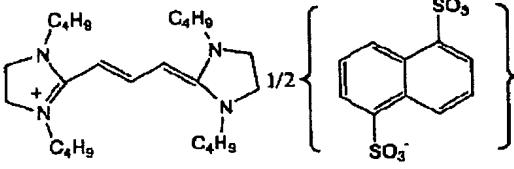
\* \* 【化11】



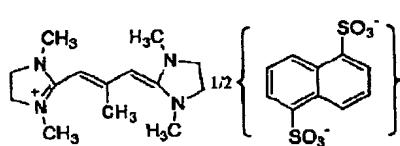
A-9



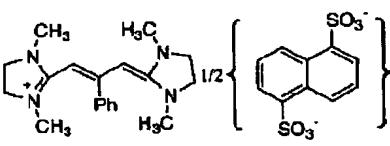
A-10



A-11

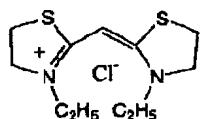


A-12

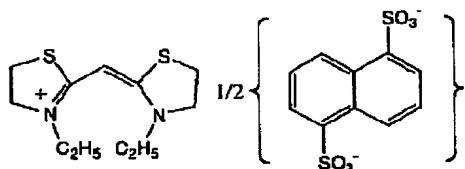


【0042】

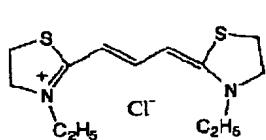
A-13



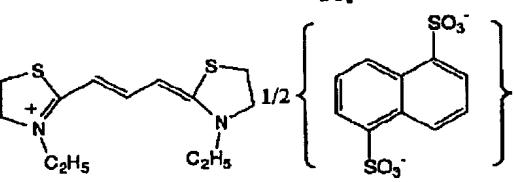
A-14



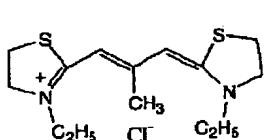
A-15



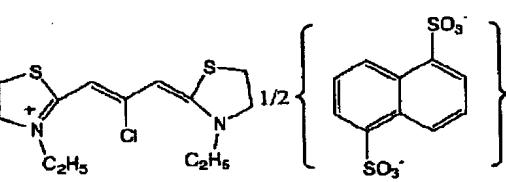
A-16



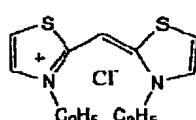
A-17



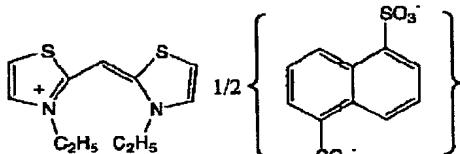
A-18



A-19

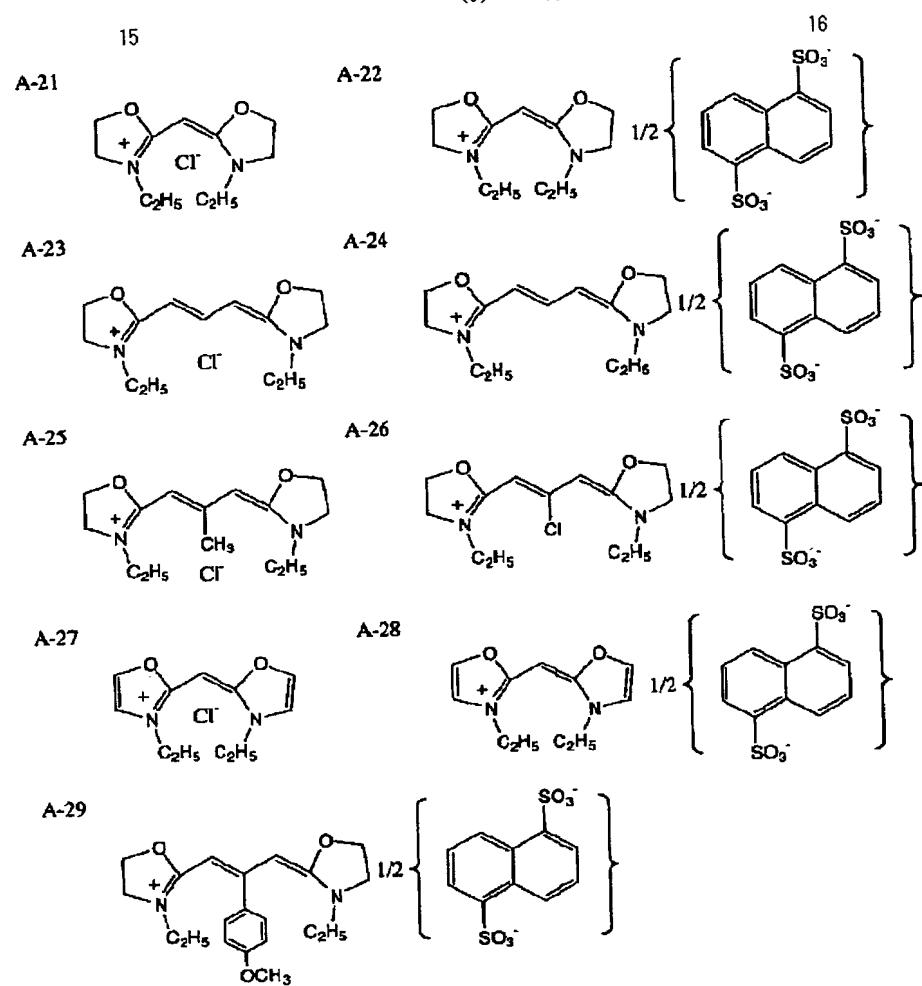


A-20



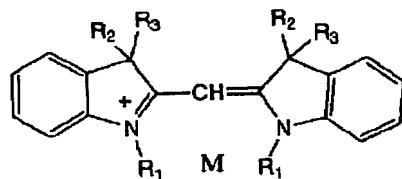
【0043】

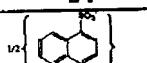
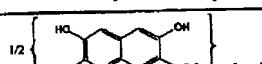
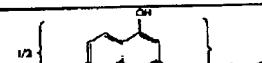
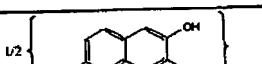
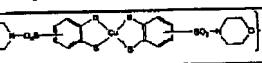
40 【化13】

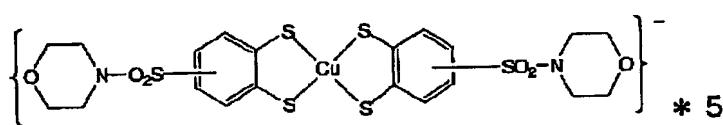
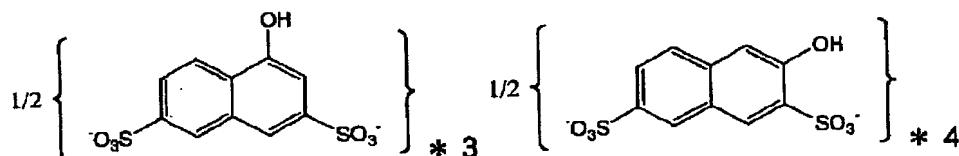
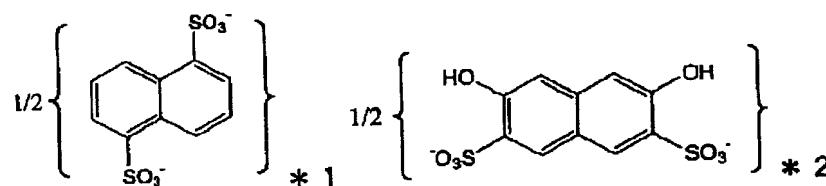


【化14】

【0044】

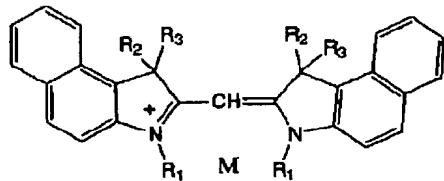


No.	R1	R2	R3	M
A-30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
A-31	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1/2 {  } * 1
A-32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1/2 {  } * 2
A-33	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1/2 {  } * 3
A-34	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1/2 {  } * 4
A-35	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	{  } * 5



【化15】

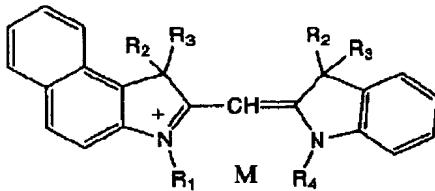
【0045】



No.	R1	R2	R3	M
A-36	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
A-37	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\left[ \text{---} \right]^{1/2} * 1$
A-38	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\left[ \text{---} \right]^{1/2} * 2$
A-39	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\left[ \text{---} \right]^{1/2} * 3$
A-40	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
A-41	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\left[ \text{---} \right]^{1/2} * 5$

【0046】

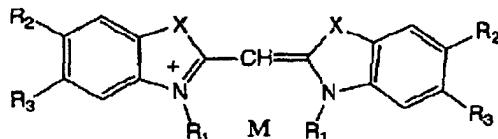
\* 20 \* 【化16】



No.	R1	R2	R3	R4	M
A-42	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\left[ \text{---} \right]^{1/2} * 1$
A-43	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\left[ \text{---} \right]^{1/2} * 2$
A-44	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\left[ \text{---} \right]^{1/2} * 5$
A-45	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>

【0047】

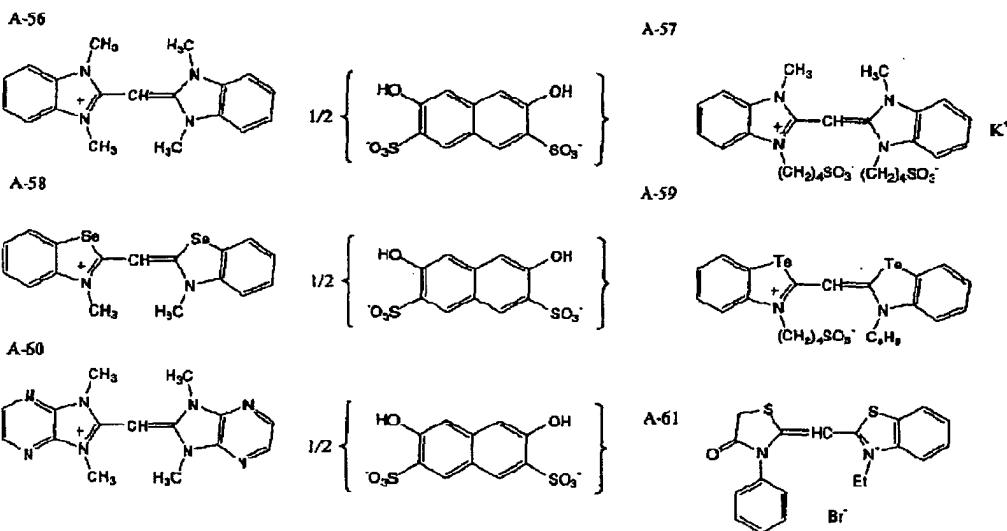
【化17】



No.	R1	R2	R3	X	M
A-46	CH <sub>3</sub>	H	H	O	I <sup>-</sup>
A-47	CH <sub>3</sub>	Br	H	O	1/2 {} * 2
A-48	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	O	{} * 5
A-49	CH <sub>3</sub>	H	H	S	I <sup>-</sup>
A-50	CH <sub>3</sub>	H	H	S	{} * 5
A-51	CH <sub>3</sub>	H	Cl	S	1/2 {} * 2
A-51	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	S	{} * 5
A-52	CH <sub>3</sub>	 OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	S	I <sup>-</sup>
A-53	CH <sub>3</sub>	H	H	O	1/2 {} * 2
A-54	CH <sub>3</sub>	H	H	S	1/2 {} * 2
A-55	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	O	1/2 {} * 2

【0048】

\* \* 【化18】



【0049】本発明の一般式 (I) で表される化合物は、たとえば、エフ・エム・ハーマー著「ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ5 (インターナショナル・パブリシヤーズ、N. Y. 1964年) 55頁以降; ニコライ・チュチュルコフ、ユルゲン・ファビアン、アキム・メールホルン、フィリッツ・ディエツ、アリア・タジェール (Nikolai Tyutulyukov, Ju

rgen Fabian, Achim Uehlihorn, Fritz Dietz, Alia Tadje) 共著「ポリメチン・ダイズ」、セントクリメント・オーリズキ・ユニバシティ・プレス、ソフィア (St. Kliment Ohridski University Press, Sophia)、23頁ないし38頁; デー・エム・スターマー (D.M. Sturmer) 著、「ヘテロサイクリック、コンパウンズースペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミス

トリー (Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482~515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社、ニューヨーク、ロンドン、(1977年刊)；「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」、(2nd.Ed.vol.IV,part B, 1977年刊)、第15章、第369~422頁、(2nd.Ed.vol.I V,part B, 1985年刊)、第15章、第267~296頁、エルスバイヤー・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Public Company Inc.)、ニューヨークなどが挙げられる。

【0050】多価の陰イオンを対イオンとして導入する手法は、まず適当な溶剤に1価の対イオンを有する色素を溶かし、これに多価の酸またはその塩の溶液を添加し、更に必要に応じて色素を溶解しにくい溶剤を添加して、多価イオンを対イオンとする色素の結晶を析出せしめる方法が最も簡便でかつ大量の合成に適している。その他の方法としては、イオン交換樹脂を用いて対イオンを交換する方法が挙げられる。

【0051】本発明に係る前記一般式(I)で表される色素化合物は、単独で用いても良いし、または二種以上を併用しても良い。或いはまた本発明に係る色素化合物とこれら以外の従来から使用されている光情報記録媒体用の色素化合物と併用しても良い。これらの例としては、本発明で使用される以外のシアニン系色素、オキソノール系色素、アゾ金属錯体、フタロシアニン系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、ナフトキノン系色素、トリフェニルメタン系色素、及びトリアリルメタン系色素等を挙げることが出来る。

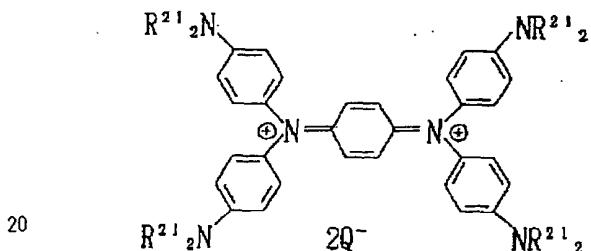
【0052】記録層は、記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有することが好ましい。褪色防止剤としては、一般的に、特開平10-151861号、又は特開平11-129624号等の各公報に記載の有機酸化剤、あるいは一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭58-175693号、同59-81194号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555

号、同60-44389号、同60-44390号、同60-54892号、同60-47069号、同63-209995号、特開平4-25492号、特公平1-38680号、及び同6-26028号等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁などに記載のものを挙げができる。好ましい一重項酸素クエンチャーの例としては、下記の一般式(IV)で表される化合物を挙げができる。

10 【0053】一般式(IV)

【化19】

一般式(IV)



【0054】(但し、R<sup>21</sup>は置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、そしてQ<sup>-</sup>はアニオンを表わす。)

【0055】一般式(IV)において、R<sup>21</sup>は置換されていてもよい炭素数1~8のアルキル基が一般的であり、無置換の炭素数1~6のアルキル基が好ましい。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子(例、F, Cl)、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、アル

30 キルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ)、アシル基(例、アセチル、プロピオニル)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、プロピオニルオキシ)、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アルケニル基(例、ビニル)、アリール基(例、フェニル、ナフチル)を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基が好ましい。Q<sup>-</sup>のアニオンの例としては、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、及びSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>が好ましい。一般式(IV)で表される化合物の例を表1に記載する。

【0056】

【表1】

表1

化合物番号	R <sup>21</sup>	Q <sup>-</sup>
IV-1	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
IV-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
IV-3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
IV-4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
IV-5	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
IV-6	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
IV-7	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
IV-8	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>

【0057】本発明の光情報記録媒体は、一定のトラックピッチのプレグループが形成された円盤状基板上に記録層、光反射層および保護層をこの順に有する構成、あるいは該基板上に光反射層、記録層および保護層をこの順に有する構成であることが好ましい。また、一定のトラックピッチのプレグループが形成された透明な円盤状基板上に記録層及び光反射層が設けられてなる二枚の積層体が、それぞれの記録層が内側となるように接合された構成も好ましい。

【0058】本発明の光情報記録媒体は、より高い記録密度を達成するためにCD-RやDVD-Rに比べて、より狭いトラックピッチのプレグループが形成された基板を用いることが可能である。本発明の光情報記録媒体の場合、該トラックピッチは0.3～0.8μmが好ましく、更に0.4～0.6μmが好ましい。

【0059】本発明の光情報記録媒体は、例えば、以下に述べるような方法により製造することができる。光情報記録媒体の基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0060】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の保護の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリラミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。下塗層

10 は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンドルコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005～20μmの範囲にあり、好ましくは0.01～10μmの範囲である。

【0061】記録層の形成は、前記色素さらに所望によりクエンチャーライド、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。色素層塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1、2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノールジアセトンアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラブロブロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独または二種以上併用して適宜用いることができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0062】結合剤を使用する場合に結合剤の例としては、たとえばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール、ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に色素に対して0.

0.1倍量～50倍量（質量比）の範囲にあり、好ましくは0.1倍量～5倍量（質量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液の色素の濃度は、一般に0.01～10質量%の範囲にあり、好ましくは0.1～5質量%の範囲にある。

【0063】塗布方法としては、スプレー法、スピンドル法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20～500nmの範囲にあり、好ましくは50～300nmの範囲にある。

【0064】記録層の上には、情報の再生時における反射率の向上の目的で光反射層を設けることが好ましい。光反射層の材料である光反射性物質はレーザーに対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼であり、更に好ましくはAg、Auであり、特にAgが好ましい。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。光反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には10～300nmの範囲にあり、50～200nmの範囲が好ましい。

【0065】光反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層を設けるのが好ましい。なお、DVD-R型の光情報記録媒体の製造の場合と同様の形態、すなわち2枚の基板を記録層を内側にして張り合わせる構成をとる場合は、必ずしも保護層の付設は必要ではない。保護層に用いられる材料の例としては、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。

【0066】保護層は、例えばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中に

は、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1～100μmの範囲にある。以上の工程により、基板上に、記録層、光反射層そして保護層が設けられた積層体を製造することができる。

【0067】本発明の光情報記録方法は、上記光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず光情報記録媒体を定線速度（CDフォーマットの場合は1.2～1.4m/秒）または定角速度にて回転させながら、

10 基板側あるいは保護層側から半導体レーザーなどの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層と反射層との界面に空洞を形成（空洞の形成は、記録層または反射層の変形、あるいは両層の変形を伴って形成される）するか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されると考えられる。

【0068】本発明においては、記録光として390～550nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザーを用いることができ、390～450nmの範囲の発振波長20 を有する半導体レーザーを用いることがより好ましい。光源としては、例えば、390～415nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザー、中心発振波長が515nmの青緑色半導体レーザー、及び中心発振波長が850nmの赤外半導体レーザーから発振されたレーザ光を光導波路型の第2高調波発生（SHG）素子を用いて半分の波長の光に変換して中心発振波長が425nmのレーザ光を出力する青紫色SHGレーザ等が好適に使用される。中でも記録密度の点で、青紫色半導体レーザまたはSHGレーザが特に好ましい。

30 【0069】上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザーを基板側あるいは保護層側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

#### 【0070】

【実施例】次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0071】【実施例1】本発明の色素化合物を2,40 2,3,3-テトラフルオロプロパンノールに溶解し、記録層形成用塗布液（濃度：1質量%）を得た。この塗布液を表面にスパイラルプレグルーブ（トラックピッチ：0.6μm、グループ幅：0.3μm、グループの深さ：0.15μm）が射出成形により形成されたポリカーボネート基板（直径：120mm、厚さ：0.6mm）のそのプレグルーブ側の表面にスピンドルコートし、記録層（厚さ（プレグルーブ内）：約120nm）を形成した。次に、記録層上に銀をスパッタして厚さ約100nmの光50 反射層を形成した。更に、光反射層上にUV硬化性樹脂

(SD318、大日本インキ化学工業社製)を塗布し、紫外線を照射して層厚7μmの保護層を形成した。以上の工程により本発明に従う光情報記録媒体1~10を得た。また、本発明の色素化合物の代わりに比較のための色素化合物A、B、CおよびD(色素質量は本発明試料の場合と同等)を用いた他は上記と全く同様にして比較用の光情報記録媒体C-1~C-4を得た。

【0072】[光情報記録媒体の評価] 作製した光情報

\* 記録媒体に線速度3.5m/sで14T-EFM信号を波長408nmの青紫色半導体レーザーで記録した後、記録特性を測定した。記録および記録特性評価はパルステック社製DDU1000を用いた。各試料の記録層に用いた化合物および得られた評価結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

表2

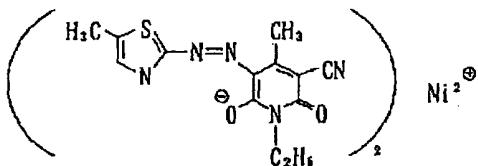
記録媒体番号	記録層に用いた化合物	未記録部反射率(%)	変調度(記録Δ%:-7mW)(%)	感度(mW)	備考
1	A-4	63	47	11	本発明
2	A-10	66	51	12	本発明
3	A-14	66	51	14	本発明
4	A-16	59	55	11	本発明
5	A-19	59	51	11	本発明
6	A-24	58	49	13	本発明
7	A-32	71	46	12	本発明
8	A-35	70	52	11	本発明
9	A-53	65	51	10	本発明
10	A-56	66	50	9	本発明
C-1	A	44	38	19	比較例
C-2	B	50	43	20	比較例
C-3	C	36	35	18	比較例
C-4	D	21	20	15	比較例

【0074】比較例に用いた化合物A~Dの構造式を次に示す。

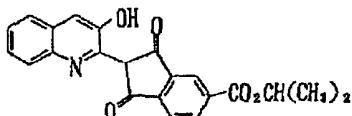
【0075】

【化20】

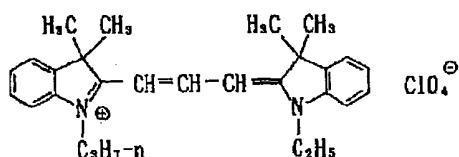
## 比較化合物A (特開平11-53758号記載の具体例(a))



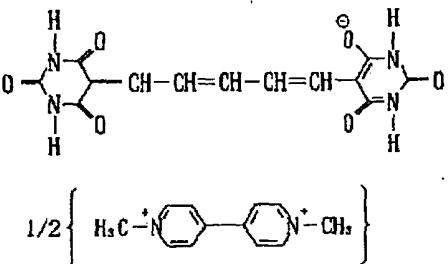
## 比較化合物B (特開平11-53758号記載の具体例(b))



## 比較化合物C (特開平11-53758号記載の具体例(c))



## 比較化合物D (特願平9-61779号記載の具体例(55))



【0076】上記表2の結果から、本発明の化合物を含有する記録層からなる記録媒体1～10は、比較例C-1～C-4に比べて高い感度、高い反射率および高い変調度を示しており、従って大きな信号強度を高感度で得ることができることがわかる。

【0077】

【発明の効果】請求項1～5に記載の光情報記録媒体

\* は、波長が550nm以下の光により情報の記録及び再生を行うことができ、且つ良好な記録再生特性を有する、という効果を奏する。また、請求項6に記載の本発明の情報記録方法は、本発明の光情報記録媒体に波長が550nm以下と短波長の光を照射して情報を記録するので、より高密度で情報を記録することができる、という効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 小森 昇

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA48 FB43

4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 DD03

DD15 DD19 DD23

5D029 JA04